

PRODUCTION OF EPOXY RESIN-BASED BONDING COMPOSITION

Patent number: JP7224144
Publication date: 1995-08-22
Inventor: NAKAYAMA AKIRA; SHINGA ASAKO; NAGASE TOSHIO
Applicant: NIPPON ZEON CO
Classification:
- international: C08G59/18; C08L63/00; C08G59/00; C08L63/00;
(IPC1-7): C08G59/18; C08L63/00
- european:
Application number: JP19940034121 19940207
Priority number(s): JP19940034121 19940207

Report a data error here

Abstract of JP7224144

PURPOSE:To obtain the subject composition, containing an epoxy resin having a specific fraction, specified core/shell type copolymer resin particles and a curing agent and having the pseudo-curability and a high bonding strength. **CONSTITUTION:**This method for producing the objective composition is to comprise (A) 100 pts.wt. bisphenol A type epoxy resin prepared by mixing (i) a fraction of epoxy resin particles dispersed into a particle size of 1-10 μ m measured by a particle size meter according to JIS-K5101 with (ii) a fraction of epoxy resin particles dispersed into a particle size of 10-50 μ m measured with a particle size meter according to JIS-K5400 at a weight ratio of the fractions (i)/(ii) within the range of 100/(0-100) so as to provide $\geq 1\mu$ m particle size of resin particles after mixing measured with the particle size meter according to JIS-K5101, (B) 5-70 pts.wt. resin particles of a core/shell type copolymer constituted of a core component composed of a polymer having ≤ -20 deg.C glass transition temperature (Tg) and a shell component composed of a polymer having 50-150 deg.C Tg and (C) 3-30 pts.wt. curing agent for the epoxy resin.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-224144

(43)公開日 平成7年(1995)8月22日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/18	NKK			
C 0 8 L 63/00	N J N			

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平6-34121	(71)出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22)出願日	平成6年(1994)2月7日	(72)発明者	中山 昭 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内
		(72)発明者	信賀 麻子 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内
		(72)発明者	永瀬 敏夫 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法

(57)【要約】

【構成】 (A)ビスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部と、(B)(1)ガラス転移温度(T_g)が-45℃のn-ブチルアクリレート及びジビニルベンゼン共重合体から成るコア成分及び(2)T_gが105℃のメチルメタクリレート及びメタクリル酸とから得られた共重合体から成るシェル成分とから構成されたコア/シェル型共重合体に水酸化カリウムを添加してイオン架橋させた樹脂粒子30重量部と、(C)ジシアンジアミド8重量部等から成るエポキシ樹脂系接着性組成物を製造するに際し、JIS-K5101の粒度計で5μmの粒度に分散させた該イオン架橋させた樹脂粒子の分画60重量部を含む組成物成分と、JIS-K5400の粒度計で15~25μmの粒度に分散させた該イオン架橋させた樹脂粒子の分画40重量部を含む組成物成分を混合し、かつ混合後の該イオン架橋させた樹脂粒子の粒度が15~25μmであるようにするエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法。

【効果】 疑似硬化性を有し、大きな接着強度を有する接着性組成物が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) エポキシ樹脂 100 重量部と、
 (B) (1) ガラス転移温度が -20°C 以下の重合体からなるコア成分と (2) ガラス転移温度が $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ のシェル成分とで構成されるコア/シェル型共重合体の樹脂粒子 $5\sim 70$ 重量部と、 (C) エポキシ樹脂用硬化剤 $3\sim 30$ 重量部とを含有するエポキシ樹脂系接着性組成物を製造するに際し、該エポキシ樹脂の分画に JIS-K5101 の粒度計で $1\sim 10\mu\text{m}$ の粒度に分散させた該樹脂粒子の分画 (a) と該エポキシ樹脂の分画に JIS-K5400 の粒度計で $10\sim 50\mu\text{m}$ の粒度に分散させた該樹脂粒子の分画 (b) とを、 (a) / (b) の重量比が $100 / (0\sim 100)$ の範囲で、かつ混合後の該樹脂粒子の粒度が JIS-K5101 の粒度計で $1\mu\text{m}$ 以上であるように混合することを特徴とするエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な構造用接着のためのエポキシ樹脂系構造用接着性組成物の製造法に関し、さらに詳しくは、疑似硬化性を有し、かつ広範な被接着材料に対して高い接着強度を有するエポキシ樹脂系構造用接着性組成物の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、エポキシ樹脂は種々の優れた物理的及び化学的特性を有することから、例えば接着剤、接着フィルム、母材樹脂、注型用樹脂、粉体成形用樹脂、塗料、電子回路封止剤、各種複合材用基材樹脂など良好な加工性、耐熱性、電気特性、寸法安定性、耐蝕性、耐薬品性、硬度等を要求される用途に幅広く用いられている。しかしながら、典型的なエポキシ樹脂は靱性に欠け耐衝撃性が不十分であるという欠点を有し、これまで種々の改良がなされてきた。特に接着剤として使用した場合に、その特徴は明確で、引張剪断強度は高い値を示すが、T字剥離強度や剪断衝撃強度については低い値となり、そのままでは構造用に使用できないという問題点があった。

【0003】 各種プラスチックの耐衝撃性改良剤としてゴム成分を微粒子として添加すると、外部からの応力を吸収する働きをして耐衝撃強度が大幅に向上することが知られている (特公昭 41-46762 号、特公昭 52-50562 号等)。しかしながら、このようなゴム成分の多くは液状のエポキシ樹脂をマトリックスとして混合した場合、その分散性が混合条件の影響を受けやすく、かつ得られた組成物は貯蔵時にゴム成分の融着が進んで安定性に欠け、長期の粘度安定性が要求される接着剤としては実用的でない。そのためゴム成分をコアとし、その外側を硬質の樹脂重合体で囲んでシェルを形成させたコア/シェル型共重合体が用いられるようになった (特表昭 62-501299 号、特開平 2-8048

3 号等)。

【0004】 またシェルや粒子全体が樹脂重合体の場合、エポキシ樹脂系接着性組成物においては疑似硬化性を呈する現象があることも重要である。ここでいう疑似硬化性とは、添加された粒子の樹脂成分が液状やペースト状のエポキシ樹脂を熱硬化反応温度より低い加熱温度で吸収して膨潤し、非粘着又は粘着状態に固化する性質を指す。このような疑似硬化性は以下に示すような利点を有している。例えば自動車工業においては、エポキシ樹脂をベースにした加熱硬化型接着性組成物を金属基材に塗布したのち、未硬化状態で折り曲げ、切断、脱脂洗浄、酸処理などの加工を施すことがある。その際従来、接着剤のたれや飛散等により作業環境が悪化したり、接着部からはみ出した余剰の接着剤の除去作業が必要だったり、塗装前の洗浄液が接着剤の溶出により汚染するなどの問題があった。これに対し、基材に接着剤を塗布したのち、短時間で硬化温度以下の加熱をして疑似硬化物とすることにより、基材からの余剰接着剤の除去が容易となる上、塗装前の洗浄処理液の汚染の問題も解決することができる。

【0005】 ところで、自動車の製造に当たっては、車のフレームに所定の搭載部品が組み込まれたのち、ボディの外板が取り付けられる。この外板の取り付けは、一般には、外板とフレームの所要箇所の間を線状で溶接する代わりにスポット溶接が行われ、そしてスポット間を接着剤で接着する簡便化が図られている。また、フレームを無くし、ボディ自身で外力に耐えられるモノコック・ボディ方式によっても多くの自動車が製造させており、この場合は各単位間の接合において上記と同様にスポット間に接着剤が用いられる。このような構造接着に用いられる接着剤としては、自動車製造用の金属材料である冷間圧延鋼材、熱間圧延鋼材、さらにはアルミニウム板などを大きな接着力で接着することができるものでなければならない。すなわち、上記の金属素材から成る被接着材料の種々のものに対して $20\text{kgf}/25\text{mm}$ 以上の T 字剥離強度を常に発揮するものでなければならない。また、鋼板は一般に防錆のため防錆油が塗付されているので、油面に対しても大きな接着力をもつものでなければならない。従来の構造用接着剤は、このような種々の被接着材料に対して安定して大きな接着強度を示すものではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情のもとで、エポキシ樹脂未硬化媒体にコア/シェル型の樹脂粒子を分散した接着性組成物において、疑似硬化性を有し、広範な被接着材料に対して高い接着強度を有するエポキシ樹脂系構造用接着性組成物を製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の好

ましい性質を有するエポキシ樹脂系接着性組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、凝集しているコア/シェル型共重合体樹脂粒子を特定の粒度に調節することにより熱硬化物の機械的強度も良好で広範な構造材料に対し等しく大きな接着強度が得られることを見出した。本発明はこのような知見に基づいてなされたものである。

【0008】すなわち本発明は、(A)エポキシ樹脂100重量部と、(B)(1)ガラス転移温度が -20°C 以下の重合体からなるコア成分と(2)ガラス転移温度が $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ のシェル成分とで構成されるコア/シェル型共重合体の樹脂粒子5 \sim 70重量部と、(C)エポキシ樹脂用硬化剤3 \sim 30重量部とを含有するエポキシ樹脂系接着性組成物を製造するに際し、該エポキシ樹脂の分画にJIS-K5101の粒度計で $1\sim 10\mu\text{m}$ の粒度に分散させた該樹脂粒子の分画(a)と該エポキシ樹脂の分画にJIS-K5400の粒度計で $10\sim 50\mu\text{m}$ の粒度に分散させた該樹脂粒子の分画(b)とを、(a)/(b)の重量比が $100/(0\sim 100)$ の範囲で、かつ混合後の該樹脂粒子の粒度がJIS-K5101の粒度計で $1\mu\text{m}$ 以上であるように混合することを特徴とするエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるエポキシ樹脂(A)は、常温で液状又はペースト状のエポキシ樹脂であり、ビスフェノール縮合物、ヒダントイン系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、ダイマー酸変性エポキシ樹脂、NBR変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂等の広い種類のエポキシ樹脂が含まれる。特に好ましい例としては、ビスフェノールA又はビスフェノールFにエピクロルヒドリン等のエポキシ基含有化合物を反応させて得られる初期縮合物が挙げられる。またビスフェノールAにエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを2 \sim 20モル付加した化合物から誘導されるエポキシ樹脂も使用することができる。

【0009】本発明において(B)成分として用いられるコア/シェル型共重合体の樹脂粒子は、ガラス転移温度が -20°C 以下の重合体からなるコア成分と、(2)ガラス転移温度が $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ のシェル成分とで構成されるコア/シェル型共重合体である。該(B)成分の樹脂粒子の製造においては、まずコア成分であるガラス転移温度(T_g)が -20°C 以下の重合体から成るゴム状のシードポリマー(1)を調製する。 T_g が -20°C 以下重合体の例としては、アクリレート系若しくはメタクリレート系共重合体又はジエン系重合体を挙げる事ができる。 T_g が -20°C 以下のホモ重合体を与える(メタ)アクリレート系単量体としては、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシル

アクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレートなどが挙げられ、これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。特に n -ブチルアクリレートや2-エチルヘキシルアクリレートが好ましい。また、 T_g が -20°C 以下のホモ重合体を与えるジエン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンなどの共役ジエン系化合物；1,4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネンなどの非共役ジエン系化合物などが挙げられ、これらは1種又は2種以上を組み合わせ使用することができるが、これらの中で、特にブタジエン及びイソプレンが好適である。コア成分の T_g は -20°C 以下、好ましくは -30°C 以下であることを要する。その理由はコアの T_g が -20°C より高いと樹脂粒子(B)のエポキシ樹脂(A)の補強剤としての機能が低下し、殊に耐衝撃性が低下するからである。

【0010】また、前記のアクリレート系若しくはメタクリレート系単量体又はジエン系単量体に、所望により架橋性単量体を添加して一層ゴム弾性を有するコア成分を調製することも有効である。このための架橋性単量体としては、2個以上の反応性が実質上等しい二重結合を有するもの、例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、オリゴエチレングリコールジアクリレート、オリゴエチレングリコールジメタクリレート、さらにはジビニルベンゼンなどの芳香族ジビニル単量体、トリメリット酸トリアリル、トリアリルイソシアヌレートなどを用いることができる。これらの架橋性単量体は、得られる重合体の T_g が -20°C 以下となる範囲で単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、その使用量は、コア成分の単量体全量に基づき、通常0.01 \sim 5重量%、好ましくは0.1 \sim 2重量%の範囲で選ばれる。5重量%を越えるとコア成分の架橋が著しくなり、エポキシ樹脂組成物の接着強度、殊に耐衝撃性が低下する。さらに、前記アクリレート系もしくはメタクリレート系単量体又はジエン系単量体及び架橋性単量体とともに、所望に応じ共重合可能な他の単量体を用いることができる。この所望に応じて用いられる共重合可能な他の単量体としては、例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系化合物；さらには、シアン化ビニリデン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシ

ブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルマレレート、ヒドロキシブチルビニルエーテル、モノブチルマレエート、グリシジルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、その使用量は、得られる重合体のTgが-20℃以下となる範囲で選ぶ必要があるが、通常コア成分の単量体全重量に基づき50重量%以下の範囲で選ばれる。また必要によりトードデシルメルカプタン等の分子量調節剤を添加してもよい。

【0011】次に、このようにして得られたTgが-20℃以下の重合体をコアとし、ガラス転移温度が50～150℃の共重合体から成るシェル(2)を形成させる。この際用いられるシェル原料成分としては、ホモ重合体がTg50～150℃を与える単量体を主に用いる必要がある。具体的には、例えばイソプロピルメタクリレート(ホモ重合体の場合のTg81℃)、*t*-ブチルメタクリレート(同107℃)、シクロヘキシルメタクリレート(同76℃)、フェニルメタクリレート(同110℃)、メチルメタクリレート(同105℃)などのアクリレート又はメタクリレート系単量体；スチレン(同100℃)、4-クロロスチレン(同110℃)、2-エチルスチレン(同103℃)等の芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル(同125℃)、塩化ビニル(同約80℃)等が挙げられる。これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよいが、これらの中でアクリレート系又はメタクリレート系単量体、特にメチルメタクリレートが好適である。シェル成分(2)のTgは50～150℃、好ましくは70～130℃の範囲であることを要する。シェル成分のTgが50℃未満であると該樹脂粒子(B)を重合反応後に乾燥する際凝集して塊になり易い。又、Tgが150℃を越えるほど高いと加熱硬化の温度をより高温にしなければならないので施工性が悪い。本発明においては、コア成分/シェル成分の重量比は5/1～1/4、好ましくは4/1～1/3の範囲にあることが必要である。該重量比が5/1より大きいと製造された接着性組成物の貯蔵時の粘度の増加が大きく、1/3より小さいと該接着性組成物の接着強度が低下する。

【0012】ところで、シェル層の樹脂はエポキシ樹脂が硬化された後は一体的な物質として含有されることにより接着強度を高く維持できる。そのためシェル層の樹脂はエポキシ樹脂と相溶性があるので、硬化前の貯蔵中エポキシ樹脂が粒子に浸透して顕著な粘度上昇を起こして塗工不能になることが多い。この場合、シェル層を共有結合による架橋処理を十分に行うことにより貯蔵安定性は改善できるが、本来の目的である耐衝撃性が逆に低下するという背反した結果となる。この問題に対する改良法である、シェルの重合体にイオン架橋させたコア/シェル型共重合体は、本発明に好ましく用いることがで

きる。イオン架橋は、硫黄架橋やパーオキサイド架橋などの共有結合の架橋構造と異なり、熱可逆的に架橋構造の形成が変化するため、イオン架橋によって改質された樹脂粒子の表面は、室温では架橋された構造の性質を示し、一方、加熱硬化の成形条件下では架橋が弛緩した性質を示す。その結果本発明で得られる接着性組成物は貯蔵安定性と成形時の加工性とを兼ね備えた特徴を有している。すなわち、本発明においては、架橋剤としてのカチオンが、コア/シェル型共重合体のシェル部に側鎖として導入されたカルボキシル基とカルボキシル基との間にイオン架橋を形成させ、これによる三次元ポリマー構造によって、分散媒であるエポキシ樹脂による室温での膨潤性を低下させ、それでいて加熱によりエポキシ樹脂がコア/シェル型共重合体に浸透しつつ硬化するので本来の物性を発揮させることができる。イオン架橋の目的で、シェルの原料成分としてカルボキシル基を有する炭素数3～8のラジカル重合性不飽和カルボン酸単量体を導入することが推奨される。その例としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸などの不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸などの不飽和ポリカルボン酸やその無水物；マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなどの少なくとも一つのカルボキシル基を有する不飽和ポリカルボン酸誘導体などが挙げられる。これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよいが、これらの中で特にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、又は無水マレイン酸が好適である。

【0013】シェルの共重合体には、カルボキシル基を含む単量体単位が該共重合体100重量部当たり0.01～20重量部、好ましくは0.05～10重量部、さらに好ましくは0.1～5重量部の割合で存在させる必要がある。この単量体単位の含有量が0.01重量部未満ではイオン架橋による粒子表面の改質効果がほとんど発揮されないし、20重量部を超えるとその量の割には粒子表面の改質効果の向上は認められず、むしろコア/シェル型共重合体本来の機械的特性が低下するので好ましくない。また、所望によりシェルの原料成分として架橋性単量体を添加してもよい。この架橋性単量体としては、前記コアを形成するアクリレート系若しくはメタクリレート系重合体又はジエン系重合体の説明において例示したものの中から1種又は2種以上を選び用いることができる。この架橋性単量体の使用量は、シェルの単量体全重量に基づき、通常0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%の範囲で選ばれる。10重量%を越すと樹脂粒子(B)の補強剤としての機能が低下する。さらに、所望に応じ、前記シェルの原料成分と共に、共重合可能な他の単量体を用いることができる。こ

の所望に応じて用いられる共重合可能な他の単量体としては、前記コアを形成する重合体の例としてアクリレート系若しくはメタクリレート系重合体又はジエン系重合体の説明において例示したものの中から1種又は2種以上を選び用いることができる。その使用量はシェル成分のTgが50～150となる範囲で選ぶ必要があるが、シェルの単量体全重量に基づき、通常、50重量%以下の範囲で選ばれる。

【0014】コア/シェル型共重合体を製造するには、例えばまず、前記のコア部形成のための単量体を用いて乳重合又は微細懸濁重合により重合体微粒子のラテックスを製造する。次いでこのラテックスに前記したシェル部の樹脂層を形成させるための単量体を添加して重合を続行する。この後段の反応は通常乳重合法が採用され、安定な反応生成物を得るため乳化剤溶液やラジカル開始剤溶液を、ある一定期間にわたって少量づつ添加する方式が多用される。イオン架橋型のコア/シェル型共重合体を製造するには、通常は上記の後段のシェル形成のための単量体の中に前記のカルボキシル基含有単量体を所定量含有させる。シェル部全体にカルボキシル基が存在する共重合体にしてもよいし、シェル部の最外層のみにカルボキシル基を有する共重合体にしてもよい。シェル部の最外層のみにカルボキシル基を含む共重合体にするには、カルボキシル基含有単量体を、シェル部の重合反応の後期に連続的あるいは断続的に添加する方法と、シェル部の成分としてアクリレート系又はメタクリレート系単量体を重合して調製した重合体粒子を重合後にアルカリ等でけん化させる方法等がある。これらのシェル部の最外層のみにカルボキシル基を存在させる方法によって、カルボキシル基を有する単量体単位のコア/シェル型共重合体粒子全体に占める割合を少量にさせて、本来のコア/シェル型共重合体の物性を維持することが好ましい。このコア/シェル型共重合体は、前記のように少なくとも2段階の多段重合法により得ることができるが、場合によっては1段階で作成したシードラテックスを無機塩やアルコールや単量体等によって部分凝集させたのち、その上にグラフト重合することにより作成してもよい。

【0015】次に、前記コア/シェル型共重合体粒子に金属カチオンを添加してシェル層のカルボキシル基間をイオン架橋させる。この金属カチオンとしては、例えばカリウム、ナトリウム、リチウム、セシウムなどの一価の金属イオン；カルシウム、亜鉛、スズ、クロム、鉛などの二価の金属イオン；特に周期律表Ⅰ～Ⅱ族に属する金属の一価又は二価のイオンが好ましい。また、該カチオンの供給体としては、前記金属イオンの酸化物、水酸化物、リン酸塩、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、亜硝酸塩、亜硫酸塩、さらにはオクテル酸、ステアリン酸、オレイン酸、カプリン酸、ギ酸、コハク酸、エルシン酸、リノレン酸、パルミチン酸、プロピオン酸、酢

酸、アジピン酸、酪酸、ナフテン酸、チオカルボン酸などの有機酸の塩、アセチルアセトン塩、エトキシドやメトキシドなどのアルコラートなどが挙げられる。酸塩の場合は、酸の解離定数 pK_a が4以上のものが望ましい。またこれらの金属カチオンの中で、特に一価の金属の水酸化物及びカルボン酸塩がイオン架橋の反応効率や加熱成形品の機械的強度の点から有効である。前記一価及び二価のカチオン供給体は、溶液中においては、室温で数分以内でイオン架橋反応が可能であるという特徴を有している。

【0016】上記のイオン架橋させた樹脂粒子を得る方法にはカルボキシル基を有するコア/シェル型共重合体を用い、上記のような①重合工程後のコア/シェル型重合体ラテックスにカチオンを添加する方法、②コア/シェル型重合体を適当な溶媒に溶かして、このポリマー溶液中にカチオンを添加してイオン架橋反応を起こさせる方法、③未反応エポキシ樹脂にコア/シェル共重合体の粉体を添加して接着剤を混合調製する過程でカチオンを添加する方法などがある。これらのいずれの方法も利用可能であるが、特に取扱い性と分散効率上から①のラテックス添加法が簡便であり有用である。水系重合液中でカルボキシル基含有単量体を共重合させた場合は、その親水性によってコア/シェル型共重合体粒子の表層に、カルボキシル基の大部分が集積されている。そのため水層にカチオン供給体を添加する場合は、水層中に解離したカチオンと解離性の高いカルボキシル基との遭遇の確率は極めて高く、又、イオン間の反応であるために、短時間でイオン架橋反応が完了する。コア部を構成する重合体がカルボキシル基含有単量体との共重合体である必要はないが、コアをカルボキシル基を有する共重合体にすることもできる。上記イオン架橋においては、カルボキシル基の一部ないし全量がイオン化してカルボキシルアニオンとなり、金属イオンをカウンターカチオンとしてイオン結合を形成するために、イオン架橋率は添加するカチオン供給体の量によって容易に調節することができる。上述のイオン架橋反応は一般的に定量的に進行するが、理論量よりも過剰量のカチオン供給体を使用することができる。このイオン架橋の存在は赤外吸収スペクトルによるカルボキシレート基の吸収の測定や金属イオンの定量や溶剤に対するコア/シェル型共重合体の膨潤度を測定することにより容易に分析可能である。イオン架橋の解離性については示差熱分析で、密度については膨潤度の測定により、それぞれ確認することが可能である。

【0017】本発明にてコア/シェル型共重合体をイオン架橋させる場合は、所望の架橋度に応じて、コア/シェル型共重合体中に含有されるカルボキシル基当たりのカチオン供給体の金属原子のモル比を選択する必要がある。カチオン供給体の添加量はコア/シェル型共重合体中のカルボキシル基量に対して0.1～3モル倍が好適

範囲で、このモル比でイオン架橋させた樹脂粒子は特に機械的特性が優れたものとなる。上記モル比が0.1モル倍未満の場合は接着性組成物の貯蔵安定性改良のための表面改質効果が顕著に劣り、3モル倍を超えた場合は得られた該イオン架橋させた樹脂粒子の吸湿性が高く、機械的特性が低下する傾向がみられ好ましくない。なお、イオン架橋させた構造でも、コア/シェル型共重合体の持つ前述の疑似硬化性を低下させることはない。多段重合により得られたコア/シェル型共重合体を含むラテックスを、通常多翼型回転ディスク式、円盤型回転ディスク式、ノズル式等で噴霧乾燥をすることにより、粉末状のコア/シェル型共重合体を得られる。この乾燥の場合、一般に該コア/シェル型共重合体粒子は主として噴霧液滴単位で凝集し、20~100 μ m程度の凝集粒子を形成する。凝集の程度は乾燥条件によって異なり、乾燥後に粉碎してはぐす工程を設ける場合もある。また、乳化重合後に塩析法や凍結法によりラテックス粒子を凝固分離し、脱水して調製したウェットケーキを流動床などで乾燥して、凝集粒子状として得ることもできる。本発明における該樹脂粒子(B)の使用量は、エポキシ樹脂(A)100重量部当り5~70重量部、好ましくは10~50重量部である。5重量部未満では製造された接着性組成物の接着強度が小さく、70重量部より大きいと該接着性組成物の粘度が高くまた使用量の割には接着強度が上がらない。

【0018】本発明に係る接着性組成物に用いられるエポキシ樹脂用硬化剤(C)としては、一般にエポキシ樹脂の硬化剤として用いられているアミン類、ポリアミン類、ポリアミド類、酸無水物又は多硫化物硬化剤等を幅広く用いることができる。例えば日常の手軽な接着剤として常温(15~40℃)でエポキシ樹脂を硬化させたい場合は、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、m-キシレンジアミン、各種ダイマー酸とジアミンの付加物よりなるポリアミドアミン等の脂肪族アミン化合物等の常温活性型硬化剤が用いられる。また工業的により強力な接着を求めて高温(120~250℃)で硬化させたい場合は、ジシアンジアミド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2-n-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、イソフタル酸ジヒドロリド、N,N-ジアルキル尿素誘導体、N,N-ジアルキルチオ尿素誘導体、テトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物、イソホロンジアミン、m-フェニレンジアミン、メラミン、グアナミン、三フッ化ホウ素錯化合物、トリスジメチルアミノメチルフェノール等の熱活性型硬化剤が用いられる。これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用い

てもよいが、これらの中で特にジシアンジアミドが好適である。エポキシ樹脂を常温では疑似硬化させておく場合や樹脂粒子(B)として前記のイオン架橋型を用いる場合は、上記の熱活性型硬化剤を採用する必要がある。この硬化剤(C)の配合量は、特に限定されるものではないが、通常エポキシ樹脂100重量部に対して3~30重量部、好ましくは5~20重量部の割合である。この量が、3重量部未満では硬化不良を起こして、各接着強度を著しく低減させる原因となり、30重量部を越えると成形時の過剰な発熱反応に伴い部分的な分解や熱劣化を起こし、各接着強度の顕著な低下や変色を呈する結果となる。

【0019】本発明にあっては樹脂粒子(B)の粒度は接着強度を左右する因子であり、所定の粒度に調整することが必要である。すなわち、エポキシ樹脂の分画にJIS-K5101の粒度計で1~10 μ mの粒度に分散させた樹脂粒子の分画(a)とエポキシ樹脂の分画にJIS-K5400の粒度計で10~50 μ mの粒度に分散させた樹脂粒子の分画(b)とを、(a)/(b)の重量比で100/(0~100)の範囲で、かつ混合後の粒度がJIS-K5101の粒度計で1 μ m以上であるように混合することが必要である。(b)の調製の際、粒度がJIS-K5400粒度計で50 μ mより大きくなると最終的に得られる接着性組成物の接着強度が顕著に低下する。また、(a)の調製における粒度や(a)、(b)混合後の粒度がJIS-K5101の粒度計で1 μ mより小さい粒度となった場合には、最終的に得られた接着性組成物の粘度が貯蔵時に増加する傾向となり、施工上障害になることがある。

【0020】上記各粒度計での粒度測定法は、接着性組成物又は上記(a)もしくは(b)を含む組成物成分約0.5gを、深さにテーパーを持たせた溝を設けたステンレス製ゲージの最大深の位置にある基線に置き、コーターで配合体を溝の浅い方に引いて延ばし、溝の表面から突出する粗大粒子の内、より深い方でかつ比較的多数顔を出し始めた位置の深さの読みもって粒度とする。樹脂粒子(B)の粒度を調節する方法としては、接着性組成物を混練する機種を選定が最も支配的である。三本ロールのごときロールは剪断力が大きいので、乾燥等で凝集した粒子が重合反応で生成した時の単一粒子に近い細かさ迄にはぐす能力に優れ、擂潰機、ニーダー、プラネタリーミキサー、アジテーター、スバチュラーの順にはぐす性能は小さくなる。該イオン架橋させた樹脂粒子の粒度を本発明の規定のものに調節するには、これらの混練機を選定して1度で規定の粒度を実現してもよいし、複数の機種で混練した混合体を合わせる方法でもよい。前記の樹脂粒子分画(a)を含む組成物成分を調製するための混練には前記の樹脂粒子分画(b)を調製するための混練より剪断力の強い混練機種を用いる。該分画(a)を含む組成物成分及び該分画(b)を含む組成物

成分におけるエポキシ樹脂と樹脂粒子の重量比率は各々の組成物成分において任意である。本発明に係る熱活性型硬化剤(C)や後述の所望に応じて配合される添加剤は、上記の1つ又は2つの組成物成分に任意の割合で添加することができ、また一方に全量入れてもよい。

【0021】本発明方法においては、該(a)を含む組成物成分単独を調製することにより接着性組成物を製造する方法を採ってもよいし、別途に該(b)を含む組成物成分も調製して重量比で(a)/(b)≥1となる範囲で両組成物成分を混合して接着性組成物を製造する方法を採用してもよい。後者の場合はこの比率は1.2以上であることが好ましい。この比率が1未満であると得られた接着性組成物の接着強度が低下する。両組成物成分を混合する際の混合機種は剪断力が大きいと1~10μmの範囲にあった粒度の粒子が1μm以下の粒度に変わってしまう虞があるので、剪断力の小さな混合機を用いる方が好ましい。単独又は混合のどちらの方法によっても、最終の接着性組成物において(A)、(B)及び(C)の各成分が所定の割合で存在することが必要である。該接着性組成物に所望に応じて配合される添加成分としては、例えば硬化促進剤、濡れ向上剤、希釈剤、安定剤、乳化剤、充填剤、強化剤、着色剤、発泡剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、滑剤などが挙げられる。ただし充填剤等の不溶の固形物を配合する場合は、(B)成分の粒度の判定を阻害させないために、1μmより小さなものを選定するか、(B)成分の分散が済んだ後に添加する等の配慮が必要である。

【0022】上記添加成分のうち、被着体である金属との濡れの向上等のために用いられる濡れ向上剤としてはノニオン界面活性剤や熱可塑性樹脂用可塑剤が挙げられる。その中でも後者に属する脂肪族及び/又は芳香族系リン酸トリエステルが特に接着強度の向上に有効である。該リン酸トリエステルの例としては、トリクレジルフォスフェート、トリ-2-エチルヘキシルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリキシリルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、トリブトキシエチルフォスフェート、トリエチルフォスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルフォスフェート、オクチルジフェニルフォスフェート、ジオクチル-2-メタクリロイロキシエチルフォスフェート、トリスジクロロプロピルフォスフェート、トリスジクロロエチルフォスフェートなどが挙げられるが、これらの中で特にトリクレジルフォスフェートが好適である。これらのリン酸トリエステルは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、その添加量は、エポキシ樹脂100重量部に対して、1~30重量部、好ましくは5~20重量部の範囲で選ばれる。1重量部未満では金属との濡れの改善効果が表われず、又、30重量部を越えると接着強度が低下する。本発明のエポキシ樹脂系接着性組成物は、広

範な被接着材料、例えば冷間圧延鋼材、熱間圧延鋼板、冷間圧延ステンレス、アルミニウム板などの接着に好適に用いられる。

【0023】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、組成物の物性は次に示す方法により評価した。

(1) T字剥離強度及び剪断強度

JIS K 6850に準じ、0.8×25×20cmのテストピースを用いて実施した。

(2) 粘度貯蔵安定性

40℃で7日間放置後、ブルックフィールドH型粘度計で測定した。7日後の粘度を初期粘度で除した値について、下記の判定基準に従って評価した。

○：該値が1.3未満のもの

△：該値が1.3~2.0のもの

×：該値が2.0を超えるもの

(3) 疑似硬化性

110℃で5分間加熱してゲル化させ、剥離除去性を求め、次の判定基準に従って評価した。

○：ゲル化した接着性組成物が容易に剥離できたもの

△：ゲル化した接着性組成物の強度が弱く、除去段階でちぎれたもの

×：110℃、5分間の加熱で疑似硬化しないもの

(4) ガラス転移温度

コア/シェル構造の樹脂粒子を示差熱分析熱量計にかけ、コア及びシェル部の重合体のガラス転移温度を同時に求めた。

【0024】実施例1~4及び比較例1~6

第1表のコア部に示す単量体を表示の重量部、水150重量部、炭素数12~18のソジウムアルキルサルフェート1.0重量部、t-ドデシルメルカプタン0.3重量部及び過硫酸カリウム0.1重量部を重合反応器に仕込み70℃にて乳化重合を行った。重合転化率98%以上で一旦冷却して反応を止め、次いで第1表のシェル部に示す単量体のうちメチルメタクリレートを表示部数添加して再度70℃にて重合を続けた。前記メチルメタクリレートの50%が重合した時点で表示の不飽和カルボン酸単量体を3時間かけて連続添加して反応させ、全重合転化率96%以上にて冷却して重合反応を終了した。

【0025】重合後のラテックスに、水酸化カリウム1重量%水溶液を純分で第1表に記す量を室温で添加して30分間攪拌した。ついでこれを150℃の熱風による噴霧乾燥機にて乾燥し、イオン架橋させた樹脂粒子

(イ)及び(ロ)を得た。このようにして得られたイオン架橋させた樹脂粒子と、ビスフェノールA型及び/又はビスフェノールF型エポキシ樹脂、硬化剤ジシアンジアミド等を、第2表に示す配合割合P、Q、R及びSで、第3表に示す混合方法にて混合し、得られたエポキ

シ樹脂系接着性組成物について各物性を測定した。その結果を第3表に示す。

【0026】実施例5及び比較例7、8

実施例2、比較例3又は比較例5もしくは比較例6で調製した接着性組成物を第4表に示す組合せ及び比率にてプロペラ型攪拌翼を付けたアジテーターで混合し、得られたエポキシ樹脂系接着性組成物について各物性を測定した。その結果を第4表に示す。実施例1～4では、本願発明における成分(A)、(B)及び(C)を含み、樹脂粒子の粒度が1～10 μ mである接着性組成物が得られ、それらは粘度の貯蔵安定性が良好で、疑似硬化性があり、T字剥離強度が大きい。樹脂粒子を含まない配合の比較例1は、粘度が低く貯蔵安定性も良いがT字剥離強度の著しく小さい接着性組成物を与えた。また本願発明における成分(A)、(B)及び(C)を含んでも、混合機種や混合回数によって樹脂粒子の粒度が変わり、比較例2～5では10 μ mを越す大きさになり、比*

第1表

イオン架橋させた樹脂粒子			(イ)	(ロ)
コア部	単量体	n-ブチルアクリレート	39.3	—
		ブタジエン	—	39.3
		ジビニルベンゼン	0.7	0.7
	ガラス転移温度 (℃)		-45	-70
シェル部	単量体	メチルメタクリレート	58	58
		メタクリル酸	2	2
	ガラス転移温度 (℃)		105	105
水酸化カリウム			1	1

ガラス転移温度以外の数値単位：重量部

【0028】

※ ※【表2】

第2表

配 合	P	Q	R	S
エビコート828 ¹⁾	100	100	100	50
YDF-170 ²⁾	—	—	—	50
イオン架橋させた樹脂粒子(イ)	30	—	—	30
イオン架橋させた樹脂粒子(ロ)	—	—	30	—
ジシアンジアミド	8	8	8	8
U-CAT 3503N ³⁾	1	1	1	1
トリクレジルフォスフェート	10	10	10	10
ホワイトン SB ⁴⁾	30	30	30	30

数値 単位：重量部

【0029】注 1) 商品名、油化シェルエポキシ(株)製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂。

2) 商品名、東都化学(株)製、ビスフェノールF型エポキシ樹脂。

3) 商品名、エー・シー・アール(株)製、イミダゾールアルキル尿素系硬化促進剤

4) 商品名、白石工業(株)製、充填剤炭酸カルシウム。

【0030】

* * 【表3】

		比 較 例					実 施 例				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
配 合		Q	P	P	P	P	P	P	P	R	S
混 合 方 法	混合機の種類	三本 ロ-ル 1)	ブ-ラ- ミ-キ- 2)	揺滾機 3)	ニ-ダ- 4)	低速攪 拌 5)	三本ロ -ル 1)	三本ロ -ル 1)	三本ロ -ル 1)	三本ロ -ル 1)	三本ロ -ル 1)
	総混合時間 (分)	—	30	30	30	30	—	—	—	—	—
	混合回数	2	1	1	1	1	5	1	2	2	1
	脱気時間(分)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
粒度測定器		G 6)	H 7)	H 7)	H 7)	H 7)	G 6)	G 6)	G 6)	G 6)	G 6)
粒度測定値 (μm)		0.5	25~40	15~25	20~30	>80	0.2	5~10	5	5	5~10
T字剝離強度 (kgf/25mm)		0.7	10.9	14.7	15.4	8.8	30.9	24.1	29.4	31.2	26.2
粘度 (poise)		2070	2320	2610	288	2470	4360	3300	3700	4490	2750
粘度の貯蔵安定性		○	○	○	○	○	×	○	○	○	○
疑似硬化性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0031】注 1) テスト用三本ロールミル (株) 井上製作所製。
 予め5分間揺滾機で混合後三本ロールにかけた。

2) 万能混合攪拌機5 DM-r (株) 品川製作所製。

3) 石川式攪拌揺滾機18号 (株) 石川工場製。

4) 1 ガロン真空式ニーダー (株) 井上製作所製。

5) スリーワンモーター300G 新東科学(株)製 ※30

※6) JIS-K5101規定印刷インキ用双溝グライン
 ドメーター太佑機材(株)製

7) JIS-K5400規定塗料用双溝グラインドメ
 ター太佑機材(株)製

【0032】

【表4】

第4表

	実施例5	比較例7	比較例8	比較例9
実施例2の接着性組成物(重量部)	60	40	60	60
比較例3の接着性組成物(重量部)	40	60	-	-
比較例5の接着性組成物(重量部)	-	-	40	-
比較例6の接着性組成物(重量部)	-	-	-	40
混合によって得られた 接着性組成物の粒度(μm)	15~ 25	15~ 25	>80	5
混合によって得られた 接着性組成物の粘度(poise)	3400	3290	2700	4100
粘度貯蔵安定性	○	○	○	×
T字剝離強度(kgf/25mm)	26.2	17.6	12.5	29.0

【0033】本発明における好適な態様を次に記す。

(1) (A) エポキシ樹脂100重量部と、(B)

(1) ガラス転移温度が-20℃以下の重合体からなる
 コア成分と(2) ガラス転移温度が50~150℃のシ
 ェル成分とで構成されるコア/シェル型共重合体の樹脂
 粒子5~70重量部と、(C) エポキシ樹脂用硬化剤3

~30重量部とを含有するエポキシ樹脂系接着性組成物
 を製造するに際し、該エポキシ樹脂の分画にJIS-K
 5101の粒度計で1~10μmの粒度に分散させた該
 樹脂粒子の分画(a)と該エポキシ樹脂の分画にJIS
 -K5400の粒度計で10~50μmの粒度に分散さ
 せた該樹脂粒子の分画(b)とを、(a)/(b)の重

量比が100/(0~100)の範囲で、かつ混合後の該樹脂粒子の粒度がJIS-K5101の粒度計で1 μ m以上であるように混合することを特徴とするエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法。

(2) (B)成分が、(1)ガラス転移温度が-20℃以下の重合体からなるコア成分と(2)アクリレート又はメタクリレート系単量体とカルボキシル基含有不飽和単量体との共重合体からなるガラス転移温度が50~150℃のシェル成分とで構成されるコア/シェル型共重合体に金属カチオンを添加してイオン架橋させた樹脂粒子である上記(1)のエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法。

(3) (C)成分が熱活性型である上記(1)又は(2)のエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法。

(4) (A)成分がビスフェノールA型及び/又はビスフェノールF型のエポキシ樹脂である上記(1)~(3)のいずれかのエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法。

【0034】(5) (B)成分が①アクリレート又はメタクリレート系重合体からなるT_gが-20℃以下のコア成分と②アクリレート又はメタクリレート系単量体とカルボキシル基含有不飽和単量体との共重合体からなるガラス転移温度が50~150℃のシェル成分とで構成されるコア/シェル型共重合体に金属カチオンを添加してイオン架橋させた樹脂粒子である上記(1)~(4)のいずれかのエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法。

(6) (B)成分が①ジエン系重合体からなるT_gが-20℃以下のコア成分と②アクリレート又はメタクリレート系単量体とカルボキシル基含有不飽和単量体との共重合体からなるガラス転移温度が50~150℃のシェル成分とで構成されるコア/シェル型共重合体に金属カチオンを添加してイオン架橋させた樹脂粒子である上記(1)~(4)のいずれかのエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法。

(7) (B)成分のコア成分が共単量体単位として架橋性単量体を含有するものである上記(1)~(6)のいずれかのエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法。

(8) (B)成分のコア成分のT_gが-30℃以下であ

る上記(1)~(7)のいずれかのエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法。

(9) (B)成分のシェル成分のT_gが70~130℃である上記(1)~(8)のいずれかのエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法。

(10) (B)成分のシェル成分がカルボキシル基含有単量体単位を該シェル成分の共重合体100重量部当たり0.01~20重量部である上記(2)~(9)のいずれかのエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法。

【0035】(11) (B成分のコア成分/シェル成分の重量比が5/1~1/4である上記(1)~(10)のいずれかのエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法。

(12) (B)成分の金属カチオンが一価又は二価の金属イオンである上記(2)~(11)のいずれかのエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法。

(13) (B)成分の金属カチオンがカチオン供給体をコア/シェル型共重合体中のカルボキシル基量に対して0.1~3モル倍添加されるものである上記(12)のエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法。

(14) (C)成分がジシアンジアミドである上記

(1)~(13)のいずれかのエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法。

(15) 更に脂肪族系及び/又は芳香族系のリン酸エステル1~30重量部を添加する上記(1)~(14)のいずれかのエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法。

(16) リン酸エステルがトリクレジルフォスフェートである上記(15)のエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法。

(17) イオン架橋させた樹脂粒子の分画(a)と

(b)が重量比で(a)/(b)≥1.2である上記

(1)~(16)のいずれかのエポキシ樹脂系接着性組成物の製造方法。

【0036】

【発明の効果】本発明により、疑似硬化性を有し、かつ広範な被接着材料に対して高い接着強度を有する、構造用接着剤として有用なエポキシ樹脂系組成物を製造することができる。